



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C08J 5/18, A22C 13/00, C08L 1/02 //</b> <b>1:02</b></p>	<b>A1</b>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 97/31970</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>4. September 1997 (04.09.97)</b></p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP96/04550</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>19. Oktober 1996 (19.10.96)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten: <b>196 07 953.5      1. März 1996 (01.03.96)      DE</b></p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>KALLE NALO GMBH [DE/DE]; Rheingastrasse 190-196, D-65203 Wiesbaden (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>HAMMER, Klaus, Dieter [DE/DE]; An der Hasenquelle 25, D-55120 Mainz (DE). GORD, Herbert [DE/DE]; Ahornweg 5, D-55218 Ingelheim (DE). GROLIG, Gerhard [DE/DE]; Gartenstrasse 6, D-64546 Mörfelden-Walldorf (DE). MARON, Reinhard [DE/DE]; Johannes-Kepler-Strasse 22a, D-07407 Rudolstadt (DE). BERGHOF, Klaus [DE/DE]; Am Bahndamm 3b, D-07407 Rudolstadt (DE).</b></p> <p>(74) Anwalt: <b>SCHWEITZER, Klaus; Hoechst AG, Patent- und Lizenzabteilung KA, Rheingastrasse 190, D-65203 Wiesbaden (DE).</b></p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>BR, JP, MX, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b></p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP96/04550</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>19. Oktober 1996 (19.10.96)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten: <b>196 07 953.5      1. März 1996 (01.03.96)      DE</b></p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>KALLE NALO GMBH [DE/DE]; Rheingastrasse 190-196, D-65203 Wiesbaden (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>HAMMER, Klaus, Dieter [DE/DE]; An der Hasenquelle 25, D-55120 Mainz (DE). GORD, Herbert [DE/DE]; Ahornweg 5, D-55218 Ingelheim (DE). GROLIG, Gerhard [DE/DE]; Gartenstrasse 6, D-64546 Mörfelden-Walldorf (DE). MARON, Reinhard [DE/DE]; Johannes-Kepler-Strasse 22a, D-07407 Rudolstadt (DE). BERGHOF, Klaus [DE/DE]; Am Bahndamm 3b, D-07407 Rudolstadt (DE).</b></p> <p>(74) Anwalt: <b>SCHWEITZER, Klaus; Hoechst AG, Patent- und Lizenzabteilung KA, Rheingastrasse 190, D-65203 Wiesbaden (DE).</b></p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>BR, JP, MX, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b></p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP96/04550</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>19. Oktober 1996 (19.10.96)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten: <b>196 07 953.5      1. März 1996 (01.03.96)      DE</b></p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>KALLE NALO GMBH [DE/DE]; Rheingastrasse 190-196, D-65203 Wiesbaden (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>HAMMER, Klaus, Dieter [DE/DE]; An der Hasenquelle 25, D-55120 Mainz (DE). GORD, Herbert [DE/DE]; Ahornweg 5, D-55218 Ingelheim (DE). GROLIG, Gerhard [DE/DE]; Gartenstrasse 6, D-64546 Mörfelden-Walldorf (DE). MARON, Reinhard [DE/DE]; Johannes-Kepler-Strasse 22a, D-07407 Rudolstadt (DE). BERGHOF, Klaus [DE/DE]; Am Bahndamm 3b, D-07407 Rudolstadt (DE).</b></p> <p>(74) Anwalt: <b>SCHWEITZER, Klaus; Hoechst AG, Patent- und Lizenzabteilung KA, Rheingastrasse 190, D-65203 Wiesbaden (DE).</b></p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>BR, JP, MX, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b></p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>			
<p>(54) Title: <b>CELLULOSE-BASED FOODSTUFF CASINGS PREPARED BY THE AMINE OXIDE PROCESS</b></p> <p>(54) Bezeichnung: <b>NACH DEM AMINOXIDVERFAHREN HERGESTELLTE NAHRUNGSMITTELHÜLLEN AUF CELLULOSEBASIS</b></p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns flat or tubular cellulose-based foodstuff casings which are prepared by extruding ("spinning") cellulose dissolved in N-methyl-morpholine-N-oxide by means of a nozzle with an annular gap. After extrusion, the casings are stretched transversely in ambient air by blow moulding, and are then treated with an NMMO-containing aqueous spinning bath. The tubular casings are particularly suitable as sausage casings. Cut open, they can also be used as flat foils.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft flächen- oder schlauchförmige Nahrungsmittelhüllen auf Cellulosebasis, die durch Extrudieren ("Verspinnen") von in N-Methyl-morpholin-N-oxid gelöster Cellulose mit Hilfe einer Ringspaltdüse hergestellt sind. Nach der Extrusion werden sie in Luftumgebung durch Blasverformung querverstreckt und anschließend mit einem NMMO-haltigen, wäßrigen Spinnbad behandelt. Schlauchförmig sind die Hüllen besonders als Wursthüllen geeignet. Sie können aufgeschnitten auch als Flachfolien verwendet werden.</p>				

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Nach dem Aminoxidverfahren hergestellte Nahrungsmittel-  
hüllen auf Cellulosebasis

5 Die Erfindung betrifft flächen- oder schlauchförmige  
Nahrungsmittelhüllen auf Cellulosebasis, die durch Ex-  
trudieren ("Verspinnen") von in N-Methyl-morpholin-N-oxid  
gelöster Cellulose hergestellt sind. Die Hüllen sind  
besonders geeignet als Wursthüllen.

10 Cellulose ist in den üblichen Lösemitteln nicht löslich.  
Sie hat keinen Schmelzpunkt oder -bereich und kann daher  
auch nicht thermoplastisch verarbeitet werden. Deshalb  
wird sie normalerweise zur Herstellung von Nahrungs-  
mittelhüllen chemisch umgewandelt. Diese Verfahren sind  
15 jedoch mit einem Abbau der Cellulose verbunden, d. h.  
der durchschnittliche Polymerisationsgrad der Cellulose  
wird geringer. Zudem sind die Verfahren technisch sehr  
aufwendig und entsprechend teuer.

20 Gegenwärtig wird das Viskoseverfahren bevorzugt. Darin  
wird die Cellulose mit Natronlauge und anschließend mit  
Schwefelkohlenstoff umgesetzt. Auf diese Weise wird eine  
gelb-orangefarbene Cellulosexanthogenat-Lösung erhalten,  
die man durch eine Spinn Düse extrudiert. Mit Hilfe von  
25 Fäll- und Waschbädern wird die Cellulose dann regene-  
riert. Dafür mußten umfangreiche Vorrichtungen zur  
Reinigung von Abluft und Abwasser entwickelt werden.

Bereits im Jahre 1936 entdeckte man, daß Cellulose in  
30 Oxiden tertiärer Amine löslich ist (DE 713 486); aber  
erst mehr als 30 Jahre später wurde diese Entdeckung  
weiterverfolgt. Dabei wurde N-Methyl-morpholin-N-oxid  
(NMMO) als das am besten geeignete Lösemittel identifi-  
ziert. Die Cellulose löst sich darin, ohne sich dabei  
35 chemisch zu verändern. Es findet kein Abbau der Cellu-  
loseketten statt. Auch die Herstellung der entsprechen-  
den Spinnlösungen ist bekannt (DD 218 104; DD 298 789;

US-A 4 145 532; US-A 4 196 282; US-A 4 255 300). Aus den Lösungen lassen sich durch Extrudieren in ein Spinnbad Fäden herstellen (DE-A 44 09 609; US-A 5 417 909). In der WO 95/07811 (= CA 2 149 218) ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Cellulose-Schlauchfolien nach dem Aminoxidverfahren offenbart. Kennzeichnend an diesem Verfahren ist die Kühlung der extrudierten Folie mit Kühlgas unmittelbar unterhalb des Ringspalts der Extrusionsdüse. Gemäß der EP-A 662 283 wird die extrudierte Schlauchfolie von innen mit Hilfe von Flüssigkeit gekühlt.

Rückgewinnung und Reinigung des NMMO's sind in der DD 274 435 beschrieben. Da die Cellulose in dem Verfahren chemisch nicht umgewandelt wird, ist der apparative Aufwand geringer. Bei dem Aminoxidverfahren fallen keine gasförmigen oder wäßrigen Abfallprodukte an, so daß es keine Probleme bei der Abluft oder dem Abwasser gibt. Es erlangt daher eine zunehmende Bedeutung.

In der EP-A 0 686 712 wird die Herstellung von flexiblen Cellulosefasern nach dem N-Methylmorpholin-N-Oxid(NMMO)-Spinnverfahren beschrieben. Darin wird eine Celluloselösung in wasserhaltigem NMMO durch eine Spinn Düse ausgepreßt, über eine Luftstrecke in ein NMMO-haltiges, wäßriges Fällbad geführt und anschließend gewaschen, nachbehandelt und getrocknet.

Gemäß der WO 93/13670 wird eine nahtlose, schlauchförmige Nahrungsmittelhülle durch Extrudieren einer Lösung von Cellulose in NMMO/Wasser mit Hilfe einer speziellen Extrusionsdüse hergestellt. Zwischen Extrusionsdüse und Fällbad befindet sich eine Luftstrecke. Kennzeichnend für dieses Verfahren ist ein speziell geformter Hohlhorn, durch den hindurch die Fällflüssigkeit auch im Innern des Schlauches zirkulieren kann. In der Luftstrecke wird das Innere des extrudierten Schlauches

praktisch vollständig von Hohldorn und Fällflüssigkeit ausgefüllt. Der Schlauch wird dabei nicht querverstreckt.

- 5 In der WO 95/35340 wird ein Verfahren zur Herstellung von Celluloseblasfolien beschrieben, in dem eine in NMMO gelöste, nicht derivatisierte Cellulose verwendet wird.

10 Das Aminoxidverfahren hat jedoch auch Nachteile. Die nicht-derivatisierten Cellulosemoleküle sind in der NMMO-Lösung bereits vororientiert und wesentlich dichter gepackt als bei chemisch veränderten ("derivatisierten") Molekülen. Beim Extrudieren wird die Orientierung in Längsrichtung noch stärker. Die so erzeugten Fäden zeig-  
15 gen daher eine hohe Festigkeit in Längsrichtung, jedoch nur eine geringe in Querrichtung. Sie neigen stark zum Spleißen bei mechanischer Beanspruchung im nassen Zustand. Folien oder andere Formkörper, die in Längs- und Querrichtung belastbar sein müssen, lassen sich so kaum  
20 herstellen.

Es bestand daher die Aufgabe, das Aminoxidverfahren so zu modifizieren, daß ausreichend belastbare Folien oder Formkörper, insbesondere schlauchförmige Nahrungsmittel-  
25 hüllen, hergestellt werden können. Das Verfahren sollte dabei mit möglichst wenigen Schritten auskommen, kostengünstig und umweltverträglich bleiben.

Lösen läßt sich die Aufgabe, wenn man die Naßbehandlung mit einer Blasverformung kombiniert. Gegenstand der vor-  
30 liegenden Erfindung ist somit eine nahtlose, schlauchförmige Folie auf Cellulosebasis, erhältlich durch Extrudieren einer cellulose-, N-methyl-morpholin-N-oxid- und wasserhaltigen Spinnlösung durch eine Ringspaltdüse und Behandeln des Folienschlauches in einem N-methyl-  
35 morpholin-N-oxid-haltigen, wäßrigen Spinnbad, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie in einer Luftstrecke

zwischen Ringspalt und Oberfläche des Spinnbads durch Blasverformung querverstreckt wird.

5 Die Spinnlösung enthält bevorzugt 7 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 9 bis 12 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Spinnlösung, an Cellulose. Der durchschnittliche Polymerisationsgrad der Cellulose beträgt dabei bevorzugt 300 bis 700, besonders bevorzugt 400 bis 650. Als Lösemittel enthält die Spinnlösung  
10 bevorzugt 90,5 bis 92,5 Gew.-% NMMO und 9,5 bis 7,5 Gew.-% Wasser. Die in diesem Absatz genannten Parameter, zusammen mit der Temperatur, bestimmen im wesentlichen die Viskosität und das Fließverhalten der Spinnlösung.

15 Verfahren zur Herstellung der Spinnlösung sind dem Fachmann allgemein geläufig. Üblicherweise wird Zellstoff in einer 60gew.-%igen wäßrigen NMMO-Lösung bei Raumtemperatur angemaischt. Der Zellstoff stammt gewöhnlich aus Holz oder Baumwolle. Bei steigender Temperatur wird dann  
20 in einem beheizten Rührbehälter unter Vakuum so lange Wasser abdestilliert, bis der Rückstand aus Zellstoff und NMMO-Monohydrat besteht. Das ist der Fall bei einem NMMO-Gehalt von 87,7 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von NMMO und Wasser. Das Verhältnis NMMO zu  
25 Wasser läßt sich problemlos durch den Brechungsindex bestimmen. In dem NMMO-Monohydrat löst sich der Zellstoff bei einer Temperatur von 85 bis 95 °C und intensivem Rühren vollständig auf. Der Brechungsindex der Lösung liegt bei 1,4910 bis 1,4930. Der Wassergehalt ist  
30 auf 7,5 bis 9,5 Gew.-% abgesunken. Die Spinnlösung wird entgast, filtriert und in den Spinnbehälter überführt.

Nahrungsmittelhüllen mit verbesserter Geschmeidigkeit lassen sich erhalten, wenn der Spinnlösung modifizierende Verbindungen zugesetzt werden. Die Verbindungen  
35 müssen mit der Cellulose/NMMO/Wasser-Lösung mischbar sein. Der Anteil dieser Verbindungen beträgt allgemein

0,2 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Cellulose. Die Verbindungen lassen sich bei einer Temperatur von 85 bis 105 °C, vorzugsweise 90 bis 100 °C, mit der Spinnlösung homogen vermischen. Besonders geeignete modifizierende Verbindungen sind Stärke, Stärke- und Cellulosederivate (insbesondere Ester oder Ether der Stärke oder Cellulose), sowie Zuckerester, daneben auch hydrophile, in der Natur vorkommende Polymere (bevorzugt Alginsäure und Alginat, Chitosan und Carrageenan). Geeignet sind auch hydrophile synthetische Polymere (bevorzugt Vinylalkohol, Vinylacetate und Acrylate) sowie Polymere, die gleichzeitig hydrophile und hydrophobe Eigenschaften besitzen (bevorzugt Ester aus einem Zucker - wie Saccharose - und Fettsäuren, wobei die Ester einen HLB-Wert von 1 bis 15 aufweisen; HLB = hydrophilic-lipophilic balance). Gegebenenfalls sind auch ethoxylierte Fettsäuren und deren Salze, beispielsweise Stearinsäure oder Calciumstearat, Wachse und Paraffine geeignet. Schließlich lassen sich auch Polyvinylpyrrolidon, Copolymere aus Vinylpyrrolidon und (2-Dimethylamino-ethyl)-methacrylat, Copolymere aus Methylvinylether und Maleinsäureanhydrid oder aus Methylvinylether und Maleinsäuremonoalkylester einsetzen. Die modifizierenden Verbindungen können auch vernetzbar sein, wie es bei Polyethylenimininen der Fall ist. Diese Verbindungen erhöhen allgemein die Geschmeidigkeit, Zähigkeit, Clip- und Scherstabilität der erfindungsgemäßen Formkörper. Sie wirken auch als innere (primäre) Weichmacher. Auf eine Imprägnierung mit sekundären Weichmachern (wie Glycerin) kann häufig sogar ganz verzichtet werden, wenn der Anteil der modifizierenden Verbindungen in der erfindungsgemäßen Nahrungsmittelhülle groß genug ist (allgemein in der Größenordnung von 8 Gew.-% oder mehr, bezogen auf das Gewicht der trockenen Cellulose). Darüber hinaus vermindern sie allgemein die Kristallisationsneigung der Cellulose.



Extrudiert wird die Spinnlösung durch die Ringspaltdüse vorzugsweise bei einer Temperatur von 85 bis 105 °C, besonders bevorzugt 90 bis 95 °C. Der Ringspalt ist allgemein 0,1 bis 2,0 mm, bevorzugt 0,2 bis 1,0 mm, 5 weit. Die Weite muß dabei an den Verzug angepaßt sein. Als "Verzug" wird der Quotient aus der Geschwindigkeit beim Verlassen des Ringspalts (Ausströmgeschwindigkeit) und der Geschwindigkeit, mit der der extrudierte Schlauch abgezogen wird (Abzugsgeschwindigkeit) bezeichnet. 10 Der Verzug liegt im allgemeinen bei 3,0 bis 0,10, bevorzugt 2,0 bis 0,2, besonders bevorzugt 1 bis 0,4. Die Ausströmgeschwindigkeit liegt je nach Konstruktion der Anlage bei 5 bis 120 m/min, bevorzugt bei 10 bis 80 m/min. Sie wird auch durch das Kaliber bestimmt. Auf den 15 extrudierten Schlauch wird vorteilhaft nur ein geringer Zug in Längsrichtung ausgeübt, der im wesentlichen durch sein Eigengewicht zustande kommt.

Die "Luftstrecke", d.h. die Strecke zwischen Ringspalt 20 und Oberfläche des Spinnbads, in der die Blasverformung stattfindet, beträgt bevorzugt 1 bis 50 cm, besonders bevorzugt 2,5 bis 20 cm. Sie hängt auch vom Durchmesser ("Kaliber") der Schlauchfolie nach der Blasverformung ab. Anders als in der obengenannten WO 95/07811 und der EP-A 25 662 283 sind keine Maßnahmen für eine zusätzliche Kühlung in der Luftstrecke notwendig und dementsprechend auch nicht vorgesehen. Der extrudierte Schlauch kühlt sich in der Luftstrecke nur wenig ab. Eine Querverstreckung wäre sonst kaum möglich. Die Blasverformung 30 wird durch Druckluft oder andere Gase bewirkt, die durch Öffnungen im Düsenkörper in das Innere des Schlauches gelangen. Durch die Verstreckung in Querrichtung erhöht sich die Querfestigkeit des Schlauches erheblich. Je nach Verzug ist der Durchmesser des blasverformten 35 Schlauches bis zu 100 % größer oder bis zu 50 % kleiner, bevorzugt bis zu 80 % größer oder bis zu 20 % kleiner als unmittelbar beim Verlassen des Ringspalts. Eine



Querverstreckung bei gleichzeitig kleiner werdendem Durchmesser ist naturgemäß nur dann möglich, wenn der Verzug kleiner als 1 ist. Bevorzugt ist der Durchmesser des blasverformten Schlauches 10 bis 100 % größer, besonders bevorzugt 20 bis 80 % größer, als unmittelbar beim Verlassen des Ringspalts.

Gegebenenfalls wird der Schlauch über ein Rohr, bevorzugt ein Metallrohr, geführt. Der Durchmesser dieses Rohres kann zwischen 30 % größer und 30 % kleiner als der des Ringspaltes gewählt werden. Fällungsflüssigkeit und Stützluft werden über dieses Rohr zugeführt.

Nach dem Eintreten in das Spinnbad verringert sich der Durchmesser des Schlauches. Durch entsprechende Vorrichtungen im Düsenkörper gelangt die Spinnbadlösung auch in das Innere des Celluloseschlauches. Dadurch verfestigt sich der Schlauch schneller; gleichzeitig wird ein Zusammenkleben der Innenseiten verhindert. Der Flüssigkeitsspiegel im Innern des Schlauches sollte nicht wesentlich höher oder tiefer liegen als der des umgebenden Spinnbades. Das Spinnbad selbst ist eine wäßrige Lösung, die 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 20 Gew.-%, an NMMO enthält. Die Temperatur des Spinnbades liegt im Bereich von 0 bis 50 °C, bevorzugt bei 2 bis 20 °C.

Die Tiefe des Spinnbades wird durch das Kaliber des Celluloseschlauches, seine Wandstärke und die gewünschte Verweildauer im Bad bestimmt. Allgemein sollte die Tiefe so gewählt sein, daß beim Flachlegen des Schlauches an der Umlenkwalze die dabei entstehenden Kanten nicht beschädigt werden. Bei einem Schlauch vom Kaliber 20, der unmittelbar nach Verlassen des Ringspalts eine Wandstärke von 0,5 mm besitzt und das Bad mit einer Geschwindigkeit von 20 m pro Minute durchläuft, hat das Spinnbad eine Tiefe von etwa 3 m.

- Zur weiteren Verfestigung passiert der flachgelegte Schlauch dann noch mehrere NMMO-haltige Fällkufen. Die erste Fällkufe enthält etwa 10 bis 20 Gew.-% NMMO. In den folgenden Fällkufen nimmt der Anteil an NMMO ab. Es hat sich als günstig erwiesen, die Temperatur von einer Fällkufe zur nächsten zu erhöhen, bis auf etwa 60 bis 70 °C in der letzten Kufe. Der NMMO-Anteil im Schlauch wird so noch stärker vermindert.
- 10 An diese sogenannte "Fällstrecke" schließen sich mit Wasser gefüllte Waschkufen an, in denen letzte Spuren von NMMO aus dem Schlauch entfernt werden. Die Temperatur dieser Bäder beträgt 15 bis 70 °C, bevorzugt 40 bis 60 °C. Im allgemeinen folgt dann noch eine sogenannte
- 15 Weichmacherkufe. Diese enthält eine wäßrige Lösung eines Weichmachers für Cellulose. Geeignete Weichmacher sind Polyole und Polyglykole, insbesondere Glycerin. Die wäßrige Lösung enthält 5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 6 bis 15 Gew.-%, an Weichmacher. Die Temperatur der Weichmacher-
- 20 lösung beträgt vorteilhaft 20 bis 80 °C, bevorzugt 30 bis 70 °C. Der Glyceringehalt der Hülle beträgt dann etwa 15 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 18 bis 23 Gew.-%, jeweils bezogen auf sein Gesamtgewicht.
- 25 Danach werden die Schläuche im aufgeblasenen Zustand durch einen Heißlufttrockner geführt. Zweckmäßig wird bei abnehmender Temperatur getrocknet (von etwa 150 °C am Eingang bis etwa 80 °C am Ausgang des Trockners). Gegebenenfalls kann durch entsprechend erhöhten Innen-
- 30 druck beim Trocknen eine zusätzliche Querorientierung erzielt werden. Ansonsten wird der Schlauch beim Trocknen auf das ursprüngliche Kaliber aufgeblasen, um den einmal erreichten Grad an Querorientierung unverändert zu lassen. Beim Trocknen sinkt der Quellwert auf 130 bis
- 35 180 %, vorzugsweise 140 bis 170 %, je nach Trockenbedingungen und Glyceringehalt. Der Schlauch wird dann angefeuchtet, bis der Wassergehalt bei 8 bis 20 Gew.-%,

bevorzugt 16 bis 18 Gew.-% liegt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Schlauches. Anschließend kann er mit Hilfe eines Quetschwalzenpaares flachgelegt und aufgewickelt werden.

5

Gebrauchte wäßrige NMMO-Lösung lassen sich durch Ionenaustauschersäulen reinigen. Das Wasser kann im Vakuum abgezogen werden, bis die NMMO-Konzentration 60 Gew.-% erreicht hat. Diese NMMO-Lösung kann dann erneut zur Herstellung der Spinnlösung verwendet werden. Das NMMO wird so nahezu vollständig zurückgewonnen.

10

Je nach Kaliber haben die fertigen Schläuche bei einem Glyceringehalt von 20 bis 22 Gew.-% und einem Wassergehalt von 8 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Schlauches, ein Gewicht von 30 bis 120 g/m<sup>2</sup>, vorzugsweise 35 und 80 g/m<sup>2</sup>. Das Quadratmetergewicht steigt allgemein mit zunehmendem Kaliber. Der Platzdruck ist ebenfalls abhängig vom Kaliber (kleine Kaliber weisen einen höheren Platzdruck auf). Bei einem Schlauch mit einem Kaliber von 16 mm liegt der Platzdruck bei etwa 60 kPa, bei einem Kaliber von 30 mm bei etwa 40 kPa, bei einem Kaliber von 50 mm bei etwa 24 kPa und bei einem Kaliber von 140 mm bei etwa 15 kPa. Der Platzdruck wird dabei jeweils in nassem Zustand gemessen.

15

20

25

Die erfindungsgemäßen schlauchförmigen Hüllen können darüber hinaus auf der Innen- und/oder Außenseite mit einer Imprägnierung oder Beschichtung versehen sein, z. B. einer Flüssigrauchimprägnierung oder einer "easy-peel"-Innenpräparation. Entsprechendes gilt natürlich auch für Flachfolien.

30

Ein wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäßen flächen- oder schlauchförmigen Folien liegt in der gleichmäßigen Struktur und damit gleichmäßigen Dichte, die beim Füllen

35

rzielt wird. Folien, die nach dem Viskoseverfahren hergestellt sind, weisen demgegenüber einen Dichtegradienten auf (höhere Dichte an der Oberfläche, geringere im Innern).

5

Verwendung finden die erfindungsgemäßen schlauchförmigen Folien bevorzugt als Wursthüllen, insbesondere als "Schäldarm" bei der Herstellung von Frankfurter Würstchen. Sie können daneben auch als Membranen für verschiedene Zwecke, z. B. bei der Blutwäsche, eingesetzt werden. Durch Aufschneiden der Schläuche lassen sich schließlich auch Flachfolien erhalten.

10

Werden die Celluloseschläuche als Wursthüllen verwendet, so kann das Füllkaliber dem Durchmesser des Ringspalts entsprechen oder bis zu 120 % darüber liegen. Bevorzugt liegt das Füllkaliber 10 bis 80 % über dem Durchmesser des Ringspalts.

15

Die folgenden Beispiele dienen der näheren Erläuterung der Erfindung. Prozente sind darin Gewichtsprozente, soweit nicht anders angegeben. Flachbreite, Gewicht der Hülle und Dicke der Hüllenwand wurden unter Standardbedingungen (55 % rel. Luftfeuchte; 23 °C) bestimmt.

20

25

#### Beispiel 1:

510 g gemahlener Holzzellstoff (<sup>®</sup>Cellunier F der Firma Rayonier) mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 535 (nach der Cuoxam-Methode bestimmt) wurde in 5087 g einer 60 %igen NMMO-Lösung angemaischt. Der pH-Wert der Maische wurde dann mit NaOH auf einen Wert von 11 eingestellt. Unter Rühren und Heizen wurde dann im Vakuum bei steigender Temperatur Wasser abdestilliert, bis bei einem NMMO-Gehalt von 87,7 %, bezogen auf das Gesamtgewicht von Wasser und NMMO, das Monohydrat vorlag (erkennbar an einem Brechungsindex von 1,4820). Während dieser etwa 4 Stunden dauernden Phase wurde das Vakuum

30

35

bei 10 bis 16 Torr gehalten. Nach weiterem 2- bis 3-  
stündigem Rühren bei etwa 85 bis 95 °C war der Zellstoff  
vollständig gelöst. Damit weniger Wasser verdampft,  
wurde das Vakuum während dieser Zeit auf etwa 200 Torr  
5 eingestellt. Der Brechungsindex pendelte sich dann bei  
etwa 1,4910 bis 1,4930 ein, was einem Wassergehalt von  
7,5 bis 9 % entspricht.

Die so hergestellte Spinnlösung wurde bei einer Tempera-  
10 tur von 90 °C durch eine Ringspaltdüse mit einem Spalt-  
durchmesser von 20 mm und einer Spaltbreite von 0,5 mm  
extrudiert. Mit einer Geschwindigkeit von 20 m/min pas-  
sierte der Schlauch zunächst eine 10 cm lange Luft-  
strecke. Dabei wurde er mit innen zugeführter Luft quer-  
15 verstreckt. Anschließend durchlief er eine Spinnbad-  
strecke von 3 m. Das Spinnbad enthielt eine 14%ige NMMO-  
Lösung, die auf 5 °C abgekühlt war. Eine Lösung der  
gleichen Zusammensetzung wurde auch in das Schlauch-  
innere eingebracht ("Innenbad"). An einer Umlenkwalze in  
20 der Spinnkufe wurde der Schlauch dann flachgelegt. Der  
Schlauch war so weit querverstreckt, daß seine Flach-  
breite nach dem Verlassen der Spinnkufe 30 mm betrug.  
Die Kanten zeigten keine Beschädigung.

25 Der Schlauch passierte dann 4 Fällkufen mit je 8 Umlenk-  
walzen oben und unten, einer Badtiefe von 1 m und einer  
Luftstrecke von 2 m. Am Ende der letzten Kufe wurde  
Wasser eingeleitet, das im Gegenstrom geführt wurde. Am  
Ausgang der ersten Kufe wurde der NMMO-Gehalt auf diese  
30 Weise bei 12 bis 16 % gehalten. Die Temperatur stieg bis  
auf 60 bis 70 °C in der letzten Kufe. Nach Durchlaufen  
dieser Fällstrecke wurden dann in 4 Waschkufen Reste von  
NMMO aus dem Schlauch herausgewaschen. Die Temperatur in  
diesen Kufen lag ebenfalls bei 60 bis 70 °C. Zum Schluß  
35 wurde der Schlauch durch eine Weichmacherkufe geführt,  
die eine 10 %ige Glycerinlösung mit einer Temperatur von  
60 °C enthielt.

- Bei einem Quellwert von 290 % nahm der fertige Schlauch 21 % Glycerin auf. Die Flachbreite betrug beim Verlassen der Glycerinkufe noch 20 mm. Zwischen 2 Quetschwalzenpaaren wurde der Schlauch dann mit Heißluft getrocknet.
- 5 Der Trockner wies mehrere Zonen mit abnehmender Temperatur auf. Die Zone am Eingang hatte eine Temperatur von 120°C, die am Ausgang von 80 °C. Danach wurde der Schlauch angefeuchtet, bis sein Wassergehalt bei 8 bis 12 % lag (bezogen auf das Gewicht der Cellulose), und
- 10 aufgewickelt. Der Platzdruck dieses Schlauches betrug 52 kPa, seine statische Dehnung 20,5 mm, sein Quellwert 165 %. Er wurde dann auf 16 bis 18 % angefeuchtet und abschnittsweise aufgestockt ("zu Raupen gerafft").
- 15 Die Raupen wurden auf einer automatischen Füllmaschine (®FrankAMatic) mit Würstchenbrät gefüllt, gebrüht und geräuchert. Danach wurde die Hülle mit einer automatisch arbeitenden Vorrichtung abgeschält. Im Brüh- und Räucherverhalten war dieser Schäldarm mindestens so gut
- 20 wie ein nach dem Viskoseverfahren hergestellter.

#### Beispiel 2:

- Eine Spinnlösung wie in Beispiel 1 beschrieben wurde bei einer Temperatur von 90 °C durch eine Ringspaltdüse mit
- 25 einem Durchmesser des Ringspalts von 45 mm und einer Spaltbreite von 0,7 mm extrudiert. Mit einer Geschwindigkeit von 20 m/min passierte der so gebildete Schlauch eine Luftstrecke von 15 cm, um dann in das Spinnbad einzutauchen. In der Luftstrecke wurde er - wie bereits be-
- 30 schrieben - mit Druckluft querverstreckt. Das Spinnbad hatte eine Tiefe von 3 m und war mit einer 12 %igen wäßrigen NMMO-Lösung, die eine Temperatur von 5 °C aufwies, gefüllt. Spinnbadlösung wurde auch in das Innere des Schlauches eingefüllt. Beim Verlassen der Spinnkufe
- 35 hatte der Schlauch eine Flachbreite von 56 mm. Sein Quellwert betrug 302 %. Er wurde dann mit Stützluft aufgeblasen, so daß die Flachbreite wieder auf 66 mm

- anstieg. Vor dem Aufwickeln wurde er angefeuchtet, bis der Wassergehalt bei 14 bis 16 %, bezogen auf das Gewicht des trockenen Schlauches, lag. Der Glycerin-  
gehalt betrug 20 % bei einem Gesamtgewicht von 56 g/m<sup>2</sup>.  
5 Quellwert wurde mit 158 % bestimmt. Der gewässerte Schlauch hat einen Platzdruck von 30 kPa. Seine statische Dehnung bei einem Innendruck von 15 kPa liegt bei 44 mm.
- 10 Abschnitte dieser Schlauchfolie mit einer Länge von jeweils 50 m wurden zu Raupen gerafft, die dann auf einer automatischen Füllmaschine mit feinem Mettwurstbrät auf ein Füllkaliber von 44 mm gefüllt wurden. Die Würste wurden dann in der üblichen Weise gereift und  
15 geräuchert. Dabei zeigten die erfindungsgemäßen Hüllen mindestens so gute Eigenschaften wie nach dem Viskoseverfahren hergestellte Cellulosehüllen.

Beispiel 3:

- 20 Die im Beispiel 1 beschriebene Spinnlösung wurde bei einer Temperatur von 90 °C durch eine Ringspaltdüse mit einem Durchmesser des Düsenpalts von 26 mm und einer Breite des Düsenpalts von 0,6 mm extrudiert. Anders als in den beiden vorangehenden Beispielen war der Düsen-  
25 körper mit einem 50 cm langen Metallrohr verbunden, über das der extrudierte Schlauch geführt wurde. Am oberen Ende des Rohres befanden sich Öffnungen für die Zufuhr der zum Querverstrecken benötigten Druckluft ("Stützluft") und der Spinnbadlösung. Die Luftstrecke zwischen  
30 Düsenpalt und Oberfläche des Spinnbades betrug 2,5 cm. Das Spinnbad war mit einer 3°C kalten, 14%igen wäßrigen NMMO-Lösung gefüllt. Die Spinn-  
geschwindigkeit lag bei 20 m/min. Es wurde soviel Stützluft zugeführt, daß der Schlauch beim Verlassen der Spinnkufe eine Flachbreite  
35 von 40 mm hatte. Die weitere Behandlung erfolgte dann wie im Beispiel 1 beschrieben. Nach dem Verlassen der Weichmacherkufe lag die Flachbreite noch bei 28 mm. Der



Quellwert des weichgemachten Schlauches lag bei 286 %. Er wurde dann im aufgeblasenen Zustand getrocknet, auf 12 bis 16 % Wassergehalt befeuchtet und auf eine Rolle aufgewickelt. Der fertige Schlauch hatte ein Gewicht von 44 g/m<sup>2</sup>. Er enthielt 22 % Glycerin (bezogen auf sein Gesamtgewicht) und hatte einen Quellwert von 165 %. Seine statische Dehnung bei einem Innendruck von 20 kPa lag bei 25,8 mm, sein Platzdruck (gemessen im nassen Zustand) bei 42 kPa.

10

Die Schläuche wurden abschnittsweise zu Raupen gerafft und auf einer automatischen Füllmaschine mit Würstchenbrät auf ein Füllkaliber von 26 mm gefüllt. Nach dem Brühen und Räuchern in der üblichen Weise wurde die Hülle auf einer automatischen Anlage abgeschält und die Würstchen dann in Dosen verpackt. Die erfindungsgemäßen Wursthüllen erfüllten alle Anforderungen mindestens so gut wie die nach dem Viskoseverfahren hergestellten Hüllen.

20

#### Beispiel 4:

Die gemäß Beispiel 1 hergestellte Spinnlösung, die etwa 9 % Cellulose enthielt, wurde mit 3%, bezogen auf das Gewicht der Cellulose, eines Saccharose-monostearinsäure/palmitinsäure-esters bei einer Temperatur von 95 °C unter Rühren homogen vermischt. Sie wurde dann (bei gleicher Temperatur) durch eine Ringdüse mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Spaltbreite von 0,5 mm extrudiert. Mit einer Geschwindigkeit von 20 m/min passierte der Schlauch zunächst eine 10 cm lange Luftstrecke. Dabei wird er innen mit Druckluft beaufschlagt und so querverstreckt. Die weiteren Herstellungsschritte waren identisch mit den im Beispiel 1 beschriebenen.

35

Die abschnittsweise aufgestockten Hüllen ("Raupen") wurden dann auf die automatische Füllmaschine aufgesetzt

und mit Würstchenbrät gefüllt. Nach dem Brühen und Räuchern wurde die Hülle mit einer automatisch wirkenden Vorrichtung abgeschält. Die Hülle zeigte beim Brühen und Räuchern ein Verhalten wie die nach dem Viskoseverfahren  
5 hergestellten Hüllen.

In der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften einer nach dem üblichen Viskoseverfahren hergestellten Hülle (bezeichnet als "Vergleich") denen von zwei erfindungs-  
10 gemäßen Hülle gegenübergestellt, wobei die eine (bezeichnet als "A") keine modifizierenden Verbindungen enthielt und gemäß Beispiel 1 hergestellt war, während die andere (bezeichnet als "B") 3 %, bezogen auf das Gewicht der Cellulose, des im Beispiel 4 genannten  
15 Zuckeresters enthielt und gemäß diesem Beispiel hergestellt war.

		Vergleich	A	B
5	Flachbreite* (mm)	29,2	26	28
	Gewicht* (g/m <sup>2</sup> )	43,8	47,3	53,1
	Dicke* (μm)	40	55	45
	Glycerin-gehalt** (%)	20,5	20,7	20,5
	Quellwert (%)	154	165	169
10	Reißfestigkeit***, längs (N/mm <sup>2</sup> )	18,5	22,6	21,5
	Reißdehnung***, längs (%)	32	29,8	36,5
15	Längenänderung nach dem Wässern (%) längs	-0,9	-1,0	+1,0
	quer	-1,2	-1,0	-1,0
	nach erneutem Trocknen (%) längs	-2,5	-3,3	-0,3
	quer	-4,0	-10,5	-8,9
20	Platzdruck*** (kPa)	48	52	50

\* : gemessen unter Standardbedingungen

**\*\* : bezogen auf das Gesamtgewicht**

\*\*\* : im gewässerten Zustand

Beispiel 5:

Die gemäß Beispiel 1 hergestellte Spinnlösung wurde mit 5 %, bezogen auf das Gewicht der Cellulose, eines Copolymer aus Methyl-vinyl-ether und Maleinsäure-monobutylester (molares Verhältnis 1:1) in Form einer 50 %igen ethanolischen Lösung versetzt und bei einer Temperatur von 95 °C homogen vermischt. Die Lösung wurde dann durch eine Ringdüse mit einem Durchmesser von 40 mm und einer Spaltbreite von 0,7 mm extrudiert. Mit einer Geschwindigkeit von 20 m/min passierte der Schlauch eine Luftstrecke von 15 cm, innerhalb derer er mit Druckluft querverstreckt wurde. Die weiteren Herstellungsschritte waren identisch mit den im Beispiel 1 beschriebenen.

Beim Verlassen des Spinnbades hatte der Schlauch eine Flachbreite von 66 mm, was einem Durchmesser von 42 mm entspricht. Beim Verlassen der Glycerinkufe betrug die Flachbreite 56 mm, der Quellwert 302 %. Der Schlauch wurde dann mit Druckluft aufgeblasen, so daß die Flachbreite wieder auf 66 mm anstieg. Vor dem Aufrollen wurde er noch angefeuchtet, bis der Wassergehalt 14 bis 16 % betrug. Der Glyceringehalt lag bei 20 %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Hülle, der Quellwert bei 158 %. Der gewässerte Schlauch hatte einen Platzdruck von 30 kPa und eine statische Dehnung von 44 mm bei 15 kPa.

Abschnitte von jeweils 50 m Länge wurden zu Raupen gerafft, die sich dann auf eine automatische Füllmaschine aufsetzen ließen. Die Hülle wurde anschließend maschinell mit feinem Mettwurstbrät auf ein Kaliber von 44 mm gefüllt, gereift und geräuchert. Die Anwendungseigenschaften entsprachen denen von Hüllen, die nach dem Viskoseverfahren hergestellt waren. Die Reißfestigkeit (längs) lag bei 70 %, die Reißdehnung 50 % über der einer ebenfalls nach dem NMMO-Verfahren, jedoch ohne Zusatz der modifizierenden Verbindung hergestellten Hülle. Der Schrumpf war um 12 % geringer als bei dem

Vergleichsmaterial. Bei Fleischwurst ließ sich die modifizierte Hülle leichter abschälen als die nicht-modifizierte.

5     Beispiel 6:

Die gemäß Beispiel 1 hergestellte Spinnlösung wurde mit 12 %, bezogen auf das Gewicht der Cellulose, eines Copolymers aus Vinylpyrrolidon und 2-Dimethylamino-ethyl-methacrylat (molares Verhältnis 1:1) versetzt und  
10 bei einer Temperatur von 98 °C homogen vermischt. Die Lösung wurde dann bei dieser Temperatur durch eine Ringdüse mit einem Durchmesser von 26 mm und einer Spaltbreite von 0,6 mm extrudiert. Mit einer Geschwindigkeit von 20 m/min passierte der Schlauch eine  
15 Luftstrecke von 50 mm, innerhalb derer er mit Druckluft querverstreckt wurde, so daß er beim Verlassen der Spinnkufe eine Flachbreite von 40 mm hatte. Die weiteren Herstellungsschritte waren identisch mit den im Beispiel 1 beschriebenen. Nach Verlassen der Weichmacherkufe lag  
20 die Flachbreite bei 36 mm, der Quellwert bei 286 %.

Der Schlauch wurde dann in aufgeblasenem Zustand getrocknet, auf 12 bis 16 % angefeuchtet und aufgerollt. Er enthielt 22 % Glycerin und hatte nun einen Quellwert  
25 von 165 %. Sein Gewicht pro Quadratmeter betrug 44 g. Der Platzdruck (im nassen Zustand) wurde mit 50 kPa bestimmt. Die statische Dehnung bei 20 kPa betrug 25,8 mm. Die Reißfestigkeit im nassen Zustand lag 60 %, die Reißdehnung 45 % über der eines nicht modifizierten  
30 Vergleichsmaterials.

Die Schläuche wurden abschnittsweise zu Raupen gerafft, auf einer automatischen Füllmaschine mit Würstchenbrät auf ein Füllkaliber von 26 mm gefüllt, gebrüht und  
35 geräuchert. Die Hülle wurde dann mit einer automatisch wirkenden Vorrichtung abgeschält und in Dosen verpackt.

Beispiel 7:

Beispiel 6 wurde wiederholt mit der Abweichung, daß nicht 12 %, sondern 20 % des Copolymers aus Vinylpyrrolidon und 2-Dimethylamino-ethyl-methylacrylat mit der Spinnlösung vermischt wurden. Extrudiert wurde durch eine Ringdüse mit einem Durchmesser von 40 mm und einer Spaltbreite von 0,6 mm. Mit einer Geschwindigkeit von 28 m/min passierte der Schlauch eine Luftstrecke von 12 cm Länge, innerhalb derer er mit Druckluft querverstreckt wurde. Die weiteren Herstellungsschritte waren identisch mit denen im Beispiel 1.

Beim Verlassen der Spinnkufe hatte der Schlauch eine Flachbreite von 70 mm. Im Unterschied zu den anderen Beispielen durchlief der Schlauch hier keine Weichmacherkufe, er war daher glycerinfrei. Nach dem Trocknen wurde er befeuchtet, bis der Wassergehalt bei 14 bis 16 % lag, und anschließend aufgewickelt. Der Quellwert betrug 142 %, der Platzdruck 42 kPa und die statische Dehnung bei 15 kPa 44 mm. Die gerafften Schlauchabschnitte ließen sich auf einer automatischen Füllmaschine problemlos füllen.

Beispiel 8:

Die gemäß Beispiel 1 hergestellte Spinnlösung wurde mit 0,8 %, bezogen auf das Gewicht der Cellulose, Polyvinylpyrrolidon K 70 (durchschnittliches  $M_w$ : 200.000) versetzt und solange bei einer Temperatur von 95 °C gerührt, bis eine homogene Mischung entstanden war. Die Lösung wurde dann durch eine Ringdüse mit einem Durchmesser von 80 cm und einer Spaltbreite von 0,7 mm extrudiert. Mit einer Geschwindigkeit von 30 m/min passierte der Schlauch eine 40 cm lange Luftstrecke, innerhalb derer er mit Druckluft querverstreckt wurde. Die weiteren Herstellungsschritte waren identisch mit den im Beispiel 1 beschriebenen, das Spinnbad enthielt

jedoch eine 10 %ige NMMO-Lösung. Die Glycerinkufe  
enthält eine 7 % an Glycerin.

5 Er wurde im aufgeblasenen Zustand in einer Weise  
getrocknet, daß sich die Flachbreite von 130 cm nicht  
änderte. Nach dem Befeuchten auf 14 bis 16 % Wasser-  
gehalt wurde der Schlauch aufgewickelt. Er wurde dann an  
einer Kante aufgeschnitten. Die auf diese Weise erhal-  
tene Flachfolie hatte ein Gewicht von  $40 \text{ g/m}^2$ , eine Dicke  
10 von  $35 \text{ }\mu\text{m}$ , einen Glyceringehalt von 21 %, einen Quell-  
wert von 165 %, eine Reißfestigkeit von  $20 \text{ N/mm}^2$  in  
Längsrichtung und  $16 \text{ N/mm}^2$  in Querrichtung, eine Reiß-  
dehnung in Längsrichtung von 42 % und in Querrichtung  
von 54 %.

15



Patentansprüche

- 5 1. Nahtlose, schlauchförmige Folie auf Cellulosebasis, erhältlich durch Extrudieren einer cellulose-, N-methyl-morpholin-N-oxid und wasserhaltigen Spinnlösung durch eine Ringspaltdüse und Behandeln des Folienschlauches in einem N-methyl-morpholin-N-oxid-haltigen, wäßrigen Spinnbad, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie in einer Luftstrecke zwischen Ringspalt und Oberfläche des Spinnbads durch Blasverformung querverstreckt wird.
2. Folie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Cellulose in der Lösung 7 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 9 bis 12 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, beträgt.
3. Folie gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Cellulose einen durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 300 bis 700, bevorzugt 400 bis 650, aufweist.
4. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Spinnlösung 90,5 bis 92,5 Gew.-% NMMO und 9,5 bis 7,5 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht der Löse-  
mittel, enthält.
5. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Spinnlösung 0,2 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Cellulose, an modifizierenden Verbindungen enthält.
6. Folie gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die modifizierende Verbindung Stärke, ein Stärke-

oder Cellulosederivat, ein Zuckerester, Alginsäure oder ein Alginat, Chitosan, Carrageenan, Vinylalkohol, Vinylacetat, ein Acrylat, ein Ester aus einem Zucker und Fettsäuren, wobei die Ester einen HLB-Wert von 1 bis 15 aufweisen, eine gegebenenfalls ethoxylierte Fettsäure oder deren Salz, Wachs, Paraffin, Polyvinylpyrrolidon, ein Copolymer aus Vinylpyrrolidon und 2-Dimethylamino-ethylmethacrylat, ein Copolymer aus Methylvinylether und Maleinsäureanhydrid oder ein Copolymer aus Methylvinylether und Maleinsäuremonoalkylester ist.

7. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Spinnlösung bei einer Temperatur von 85 bis 105 °C, bevorzugt 90 bis 95 °C, durch eine Ringspaltdüse mit einer Spaltbreite von 0,1 bis 2,0 mm, bevorzugt 0,2 bis 1,0 mm, extrudiert wird.

8. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Abstand zwischen Ringspalt und Oberfläche des Spinnbads 1 bis 50 cm, bevorzugt 2,5 bis 20 cm, beträgt.

9. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Spinnbad eine wäßrige Lösung ist, die 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 20 Gew.-%, NMMO enthält und eine Temperatur von 0 bis 50 °C, bevorzugt 2 bis 20 °C, aufweist.

10. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der extrudierte Schlauch nach dem Spinnbad noch jeweils mehrere Fäll- und Waschbäder durchläuft.

11. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß er mit einem Weichmacher, bevorzugt Glycerin, behandelt ist.
- 5 12. Verwendung der Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 als Wursthülle, bevorzugt als Schäldarm.
- 10 13. Verwendung der Folie gemäß den Ansprüchen 1 bis 11 als Flachfolie nach dem Aufschneiden des Schlauches in Längsrichtung.

-.-.-

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No.  
PCT/EP 96/04550

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C08J5/18 A22C13/00 C08L1/02 //C08L1:02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C08J A22C C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 95 35340 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG ;WEIGEL PETER (DE); FINK HANS PETER (DE);) 28 December 1995 cited in the application	1-4, 7-10,12, 13
Y	see the whole document ---	5,6,11
Y	WO 95 07811 A (CHEMIEFASER LENZING AG) 23 March 1995 cited in the application see the whole document ---	1-13
Y	GB 1 002 753 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 25 August 1965 see the whole document ---	1-13
Y	DE 12 72 527 B (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 11 July 1968 see the whole document ---	1-13
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

**\* Special categories of cited documents :**

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*a\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 February 1997

Date of mailing of the international search report

0 5.0 3.9 7

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Tarrida Torrell, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. Application No  
PCT/EP 96/04550

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 16 94 047 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 30 October 1969 see the whole document ---	5,6
Y	EP 0 692 194 A (VISKASE CORP) 17 January 1996 see page 5, line 12 - line 19 ---	11
A	EP 0 662 283 A (VISKASE CORP) 12 July 1995 cited in the application ---	
A	WO 93 13670 A (VISKASE CORP ;COURTAULDS FIBRES LIMITED (GB)) 22 July 1993 cited in the application ---	
P,A	EP 0 712 889 A (VISKASE CORP) 22 May 1996 -----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 96/04550

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9535340	28-12-95	DE-A- 4421482	21-12-95
WO-A-9507811	23-03-95	AT-T- 141073	15-08-96
		AU-A- 7222194	03-04-95
		BG-A- 99586	29-02-96
		CA-A- 2149218	23-03-95
		CN-A- 1114499	03-01-96
		CZ-A- 9501060	18-10-95
		DE-D- 4496778	22-08-96
		DE-D- 59400476	12-09-96
		EP-A- 0668818	30-08-95
		ES-T- 2092908	01-12-96
		FI-A- 952331	12-05-95
		GB-A- 2286796	30-08-95
		HU-A- 71881	28-02-96
		JP-T- 8503181	09-04-96
		NO-A- 951902	12-05-95
		PL-A- 308895	04-09-95
		SK-A- 56395	08-11-95
GB-A-1002753		NONE	
DE-B-1272527		GB-A- 1002752	
DE-A-1694047	30-10-69	BE-A- 703203	15-01-68
		BE-A- 703240	15-01-68
		DE-A- 1694048	05-02-70
		FR-A- 1546629	
		FR-A- 1556993	14-02-69
		GB-A- 1144048	
		GB-A- 1144759	
		US-A- 3447939	03-06-69
		US-A- 3508941	28-04-70
EP-A-0692194	17-01-96	US-H- H1592	03-09-96
EP-A-0662283	12-07-95	US-A- 5451364	19-09-95
WO-A-9313670	22-07-93	US-A- 5277857	11-01-94
		AU-B- 654080	20-10-94

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 96/04550

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9313670		AU-A- 3321993	03-08-93
		BR-A- 9205562	26-04-94
		EP-A- 0577790	12-01-94
		JP-B- 2568156	25-12-96
		JP-T- 6508038	14-09-94
		US-A- 5451364	19-09-95
		US-H- H1592	03-09-96
		US-A- 5597587	28-01-97
-----			
EP-A-0712889	22-05-96	AU-A- 3792495	30-05-96
		FI-A- 955573	19-05-96
		JP-A- 8225681	03-09-96
-----			



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/04550

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C08J5/18 A22C13/00 C08L1/02 //C08L1:02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08J A22C C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 95 35340 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG ;WEIGEL PETER (DE); FINK HANS PETER (DE);) 28.Dezember 1995 in der Anmeldung erwähnt	1-4, 7-10,12, 13
Y	siehe das ganze Dokument	5,6,11
Y	WO 95 07811 A (CHEMIEFASER LENZING AG) 23.März 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	1-13
Y	GB 1 002 753 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 25.August 1965 siehe das ganze Dokument	1-13
Y	DE 12 72 527 B (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 11.Juli 1968 siehe das ganze Dokument	1-13
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\* "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\* "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\* "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\* "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\* "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\* "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Februar 1997

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

05.03.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Tarrida Torrell, J

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 96/04550

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 16 94 047 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 30. Oktober 1969 siehe das ganze Dokument ---	5,6
Y	EP 0 692 194 A (VISKASE CORP) 17. Januar 1996 siehe Seite 5, Zeile 12 - Zeile 19 ---	11
A	EP 0 662 283 A (VISKASE CORP) 12. Juli 1995 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	WO 93 13670 A (VISKASE CORP ; COURTAULDS FIBRES LIMITED (GB)) 22. Juli 1993 in der Anmeldung erwähnt ---	
P,A	EP 0 712 889 A (VISKASE CORP) 22. Mai 1996 -----	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter. Aktenzeichen

PCT/EP 96/04550

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9535340	28-12-95	DE-A- 4421482	21-12-95
WO-A-9507811	23-03-95	AT-T- 141073	15-08-96
		AU-A- 7222194	03-04-95
		BG-A- 99586	29-02-96
		CA-A- 2149218	23-03-95
		CN-A- 1114499	03-01-96
		CZ-A- 9501060	18-10-95
		DE-D- 4496778	22-08-96
		DE-D- 59400476	12-09-96
		EP-A- 0668818	30-08-95
		ES-T- 2092908	01-12-96
		FI-A- 952331	12-05-95
		GB-A- 2286796	30-08-95
		HU-A- 71881	28-02-96
		JP-T- 8503181	09-04-96
		NO-A- 951902	12-05-95
		PL-A- 308895	04-09-95
		SK-A- 56395	08-11-95
GB-A-1002753		KEINE	
DE-B-1272527		GB-A- 1002752	
DE-A-1694047	30-10-69	BE-A- 703203	15-01-68
		BE-A- 703240	15-01-68
		DE-A- 1694048	05-02-70
		FR-A- 1546629	
		FR-A- 1556993	14-02-69
		GB-A- 1144048	
		GB-A- 1144759	
		US-A- 3447939	03-06-69
		US-A- 3508941	28-04-70
EP-A-0692194	17-01-96	US-H- H1592	03-09-96
EP-A-0662283	12-07-95	US-A- 5451364	19-09-95
WO-A-9313670	22-07-93	US-A- 5277857	11-01-94
		AU-B- 654080	20-10-94

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/04550

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9313670		AU-A- 3321993	03-08-93
		BR-A- 9205562	26-04-94
		EP-A- 0577790	12-01-94
		JP-B- 2568156	25-12-96
		JP-T- 6508038	14-09-94
		US-A- 5451364	19-09-95
		US-H- H1592	03-09-96
		US-A- 5597587	28-01-97
-----			
EP-A-0712889	22-05-96	AU-A- 3792495	30-05-96
		FI-A- 955573	19-05-96
		JP-A- 8225681	03-09-96
-----			